

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

19636054

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2004022292 A2 20040122 <No. of Patents: 001>

(English)

IPC: *H05B-033/22; H05B-033/10; H05B-033/14

Derwent WPI Acc No: C 04-207021

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
-----------	------	------	-----------	------	------

JP 2004022292	A2	20040122	JP 2002174506	A	20020614 (BASIC)
---------------	----	----------	---------------	---	------------------

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 2002174506	A	20020614
---------------	---	----------

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07909533

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD
OF THE SAME**

PUB. NO.: **2004-022292** [JP 2004022292 A]

PUBLISHED: January 22, 2004 (20040122)

INVENTOR(s): ISE TOSHIHIRO

APPLICANT(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

APPL. NO.: 2002-174506 [JP 2002174506]

FILED: June 14, 2002 (20020614)

INTL CLASS: H05B-033/22; H05B-033/10; H05B-033/14

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element with high brightness and excellent durability, capable of emitting light with high efficiency, keeping a luminous surface in good state, and to provide a manufacturing method of the same.

SOLUTION: For the organic electroluminescent element comprising a pair of electrodes formed on a substrate, and at least a hole injection layer and one or more of organic layers, The hole injection layer is formed by using a solution composed by mixing an organic solution dissolving δ -conjugated polymer and an organic solution dissolving a compound obtained by oxidizing the δ -conjugated polymer.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-22292

(P2004-22292A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/22	H05B 33/22	3K007
H05B 33/10	H05B 33/10	
H05B 33/14	H05B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-174506 (P2002-174506)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成14年6月14日 (2002.6.14)		富士写真フイルム株式会社
			神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	100105647
			弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589
			弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343
			弁理士 栗宇 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高輝度、高効率の発光が可能であり、かつ発光面状が良好で、耐久性に優れた有機電界発光素子、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上に一对の電極を有し、かつ該電極間に少なくとも正孔注入層と一層以上の有機層を有する有機電界発光素子であって、
 π 共役系高分子が溶解した有機溶液とこれを酸化し得る化合物が溶解した有機溶液とを混合した溶液を用いて、正孔注入層を形成することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に一对の電極を有し、かつ該電極間に少なくとも正孔注入層と一層以上の有機層を有する有機電界発光素子であって、
 π 共役系高分子が溶解した有機溶液とこれを酸化し得る化合物が溶解した有機溶液とを混合した溶液を用いて、正孔注入層を形成することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の有機電界発光素子の製造方法により製造されることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、バックライト、フラットパネルディスプレイ、照明光源、表示素子、電子写真、有機半導体レーザー、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、光通信デバイス等の分野に利用可能な有機電界発光素子の製造方法に関し、特に正孔注入層の形成を特徴とする製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機電界発光素子では、駆動電圧を低下させたり、陽極の凹凸を均し平滑化するため、陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層を設ける。正孔注入材料としてはこれまで種々の材料が検討されており、例えばフタロシアニン誘導体、スターバースト型アミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、芳香族ジアミン含有ポリエーテル等が知られている。これらの中で、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)のポリスチレンスルホン酸ドープ体(PEDOT-PPSS)が水に分散された溶液を塗布することにより作製される正孔注入層が駆動電圧の低下に非常に有効であると、特開平11-329738号公報では開示されている。

【0003】

特開2001-207087号公報では、ニトロソニウム塩を用いたポリチオフェン類を含む導電性高分子薄膜の製造方法が開示されているが、導電性の向上と薄膜形成の容易さを記載しているが、有機電界発光素子、及び正孔注入層に関する記載や示唆はない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明において、特開2001-207087号公報に開示されている導電性高分子薄膜の製造方法を有機電界発光素子の正孔注入層の製造に用いると、有機溶媒系による塗布であるため著しく発光輝度及び効率が改善され、発光面の欠陥(ダークスポットの発生など)が極めて少ないなどの本発明に特有の効果を有することが分かった。

【0005】

PEDOT-PPSS層を設けたEL素子では、PEDOT-PPSS層が水分散液の塗布により作製されるため、極微量な残存水分により非発光部位(ダークスポット)が発生しやすい。このことから駆動時のダークスポットが少なく、耐久性がよいEL素子が求められていた。

【0006】

したがって本発明の目的は、高輝度、高効率の発光が可能であり、かつ発光面状が良好で、耐久性に優れた有機電界発光素子及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は下記手段により達成された。

(1) 基板上に一对の電極を有し、かつ該電極間に少なくとも正孔注入層と一層以上の有機層を有する有機電界発光素子であって、

10

20

30

40

π共役系高分子が溶解した有機溶液とこれを酸化し得る化合物が溶解した有機溶液とを混合した溶液を用いて、正孔注入層を形成することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

(2) 正孔注入層の形成方法が塗布法であることを特徴とする(1)に記載の有機電界発光素子。

(3) π共役系高分子がポリチオフェン骨格を有する化合物であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の製造方法。

(4) ポリチオフェン骨格を有する化合物がポリ(3-アルキルチオフェン)骨格を有する化合物であることを特徴とする(3)に記載の製造方法。

(5) ポリ(3-アルキルチオフェン)骨格を有する化合物の3位に置換したアルキル基の立体規則性が立体不規則である(4)に記載の製造方法。 10

(6) π共役系高分子を酸化しうる化合物が一電子酸化剤であることを特徴とする(1)～(5)に記載の製造方法。

(7) π共役系高分子を酸化しうる化合物がニトロソニウム塩であることを特徴とする(1)～(5)に記載の製造方法。

(8) (1)～(7)に記載の製造方法により作成されることを特徴とする有機電界発光素子。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において、EL素子、及び有機EL素子は、有機電界発光素子を意味する。本発明のEL素子は正孔注入層にπ共役系高分子化合物を用いることを特徴とする。 20

【0009】

π共役系高分子としては通常導電性高分子として用いられるものが好ましく、例えばポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリ(p-フェニレン)類、ポリチエニレンビニレン類、ポリ(p-フェニレン)ビニレン類等が挙げられ、好ましくはポリチオフェン類である。より好ましくはチオフェン環の3位もしくは3,4位に置換基を有するポリチオフェン類である。該置換基として、一価の置換基群を下記に示す。

【0010】

(一価の置換基群)

アルキル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数4～20、さらに好ましくは炭素数6～12であり、例えばn-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、2-メチルヘキシル等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数4～20、さらに好ましくは炭素数6～12であり、例えば2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、5-ヘキセニル、2-ヘプテニル、2-オクテニル、2-ノネニル、2-デセニル、2-ウンデセニル、2-ドデセニル等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数4～20、更に好ましくは炭素数6～12であり、例えば2-ヘキシニル、2-ヘプチニル、2-オクチニル、2-ノニニル、2-デシニル、2-ウンデシニル、2-ドデシニル等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、さらに好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、ナフチル等が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、さらに好ましくは炭素数0～10であり、例えばアミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数4～20、さらに好ましくは炭素数6～12であり、n-ヘキシルオキシ、n-ヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、さらに好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、さらに好ましくは炭素数1～12であり、 50

例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。）、

【0011】

アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、さらに好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、さらに好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニロキシカルボニル等が挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、さらに好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、さらに好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、さらに好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）、アリーロキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20さらに好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。）、

【0012】

スルファモイル基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、さらに好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等が挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数4～20、さらに好ましくは炭素数6～12であり、例えばn-ヘキシルチオ、n-ヘプチルチオ、n-オクチルチオ、n-ノニルチオ、n-デシルチオ、n-ウンデシルチオ、n-ドデシルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、さらに好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、さらに好ましくは炭素数1～12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、シアノ基、スルホ基

【0013】

カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等であり、具体的にはイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル等が挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。）等が挙げられる。

【0014】

上記一価の置換基は、さらに置換されていてもよい。また3位と4位に置換基を有する場合、これらの置換基は互いに等しくても異なってもよく、また可能な場合には互いに結合して環を形成していても良い。形成される環としては例えばベンゼン環、チオフエン

10

30

40

50

環、ジオキサン環、ジチアン環等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

本発明において、置換基を有するポリチオフェン類は、さらに好ましくはポリ（３－アルキルチオフェン）類であり、例えばポリ（３－*n*－ヘキシルチオフェン）、ポリ（３－*n*－ヘプチルチオフェン）、ポリ（３－*n*－オクチルチオフェン）、ポリ（３－*n*－ノニルチオフェン）、ポリ（３－*n*－デシルチオフェン）、ポリ（３－*n*－ウンデシルチオフェン）、ポリ（３－*n*－ドデシルチオフェン）が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

ポリ（３－アルキルチオフェン）類の場合、構造が非対称であるため隣り合った環同士の連結様式が３種類存在する。すなわち２－２’、２－５’、５－５’連結（数字はチオフェン環の位置を表す）の三種類である。全てが２－５’連結であるものを「立体規則的」と呼び、２－２’、５－５’連結が含まれるものを「立体不規則的」と呼ぶ。本発明で用いるポリ（３－アルキルチオフェン）は、膜の熱安定性、透明性を勘案すると立体不規則的である方が好ましい。

【 0 0 1 7 】

本発明で用いるπ共役高分子の重量平均分子量は１，０００～１，０００，０００が好ましく、より好ましくは１０，０００～５００，０００であり、更に好ましくは１０，０００～１００，０００である。

【 0 0 1 8 】

本発明で用いるπ共役高分子を酸化し得る化合物としては、酸化剤であり、具体的には、例えば、ニトロソニウム塩、アミニウム塩、三価の鉄イオン塩、銀塩等の塩、ＤＤＱ、クロラニル、オルトクロラニル、プロマニル等のキノン類、ヨウ素、臭素などのハロゲン類等が挙げられる。前記π共役高分子を酸化し得る化合物は好ましくは一電子酸化剤であり、より好ましくはニトロソニウム塩であり、具体的にはニトロソニウムテトラフルオロボレート（ NOBF_4 ）、ニトロソニウムヘキサフルオロホスフェート（ NOPF_6 ）、ニトロソニウムヘキサフルオロアンチモネート（ NOSbF_6 ）、ニトロソニウムトリフルオロメタンスルホネート（ NOCF_3SO_3 ）等が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

π共役系高分子を酸化しうる化合物を溶解する溶媒は、特に限定されるものではなく、該化合物の種類に応じて下記π共役系高分子を溶解する溶媒として挙げたものが適用でき、好ましくはニトリル類、エーテル類、エステル類、ニトロ基置換炭化水素類であり、より好ましくはニトリル類、エステル類であり、さらに好ましくはニトリル類であり、特に好ましくはアセトニトリルである。

【 0 0 2 0 】

本発明の正孔注入層は有機溶剤を用いて付設することを特徴とする。π共役系高分子を溶解する溶媒としては特に限定はされず、使用されるπ共役系高分子に応じて適宜選択できる。使用できる溶媒としては例えばハロゲン化炭化水素類（例えばクロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が挙げられる）、アルコール類（例えばエタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、３－メチル－３－メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。）、脂肪族炭化水素類（例えば*n*－ヘキサン、*n*－ヘプタン、*n*－オクタン、シクロヘキサン、デカリン等が挙げられる。）、エーテル類（例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、アニソール等が挙げられる。）、芳香族炭化水素類（例えばトルエン、*o*－キシレン、*p*－キシレン、*m*－キシレン、メシチレン等が挙げられる。）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等が挙げられる。）、ニトリル類（例えばアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等が挙げられる。）、エステル類（例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。）、ヘテロ環類（例えば*N*－メチルピロリドン、ピリジン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等が挙げられる。）、ニトロ基置換炭化水素類（例えばニトロベンゼン

、ニトロメタン等が挙げられる。)：イオウ化合物類(例えばジメチルスルホキシド、二硫化炭素等が挙げられる。)、リン化合物類(例えばヘキサメチルリン酸トリアミドなど)、アミン類(例えばアニリン等が挙げられる。)、アミド類(例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等が挙げられる。)等が挙げられ、好ましくはハロゲン化炭化水素類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エーテル類であり、より好ましくはハロゲン化炭化水素類、エーテル類、ケトン類であり、さらに好ましくはクロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、イソホロンである。これらの溶媒は単独で用いても、二種以上の溶媒の混合溶媒として用いてもよく、またその混合比も限定されない。

【0021】

π共役系高分子の溶液の全質量に対するπ共役系高分子の含有量は0.1～20質量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。

10

【0022】

本発明の正孔注入層は、上述のπ共役系高分子の溶液とこれを酸化しうる化合物の溶液との混合により、ドーブされたπ共役系高分子の溶液を調製し、混合された溶液を塗布液として塗布することで作製される。該混合は、正孔注入層の作成直前に混合することが好ましい。塗布液としてπ共役系高分子の繰り返し単位とこれを酸化しうる塩のモル比は、10:1～1:10であればよく、好ましくは2:1～1:2であり、混合時の凝集、析出、及び薄膜の平滑性を勘案すると、2:1程度がより好ましい。

【0023】

正孔注入層の付設方法としては、スプレーコート法、ディップコート法、含浸法、ロールコート法、グラビアコート法、リバースコート法、ロールブラッシュ法、エアナイフコート法、カーテンコート法、スピコート法、フローコート法、バーコート法、マイクログラビアコート法、ブレードコート法、エアードクターコート、ブレードコート法、スクイズコート法、トランスファーロールコート法、キスコート法、キャストコート法、エクストルージョンコート法、ワイヤーバーコート法、スクリーンコート法等の塗布法、LB法、転写法、印刷法、インクジェット法、電子写真法等が挙げられる。なかでも、簡便性、安価性などを考慮すると、塗布法が好ましい。

20

【0024】

本発明のEL素子は、一对の電極の間に、上記正孔注入層の他に発光層が設けられており、さらに必要であれば正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、保護層等を有してもよく、またこれらの各層はそれぞれこれらの組み合わせた他の機能を備えたものであっても良い。

30

【0025】

正孔輸送層の材料は、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば良く、具体例としてはカルバゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー。又は上記化合物の誘導体等が挙げられる。

40

【0026】

正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。正孔輸送層は上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であっても良いし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。

【0027】

正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、インクジェット法、印刷法、転写

50

法、電子写真法、前記正孔注入材料、正孔輸送材料を溶媒に溶解、又は分散させて塗布方法（例えば正孔注入層の付設方法として挙げたものが適用でき、具体的にはスピンコート法、キャスト法、ディップコート法等がある。）が用いられる。塗布方法の場合、樹脂成分と共に溶解又は分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

【0028】

10

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入され得た正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば良い。その具体例としては、例えばトリアゾール、トリアジン、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレンペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、又は上記化合物の誘導体等が挙げられる。

【0029】

電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であっても良いし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。

20

【0030】

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法、前記電子注入材料、電子輸送材料を溶媒に溶解、又は分散させて塗布方法（例えば正孔注入層の付設方法として挙げたものが適用でき、具体的にはスピンコート法、キャスト法、ディップコート法等がある。）が用いられる。塗布方法の場合、樹脂成分と共に溶解又は分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔輸送層の場合に例示したものが適用できる。

30

【0031】

発光層の材料は、電界印加時に陽極又は正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極又は電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光する機能を有する層を形成することができるものであればなんでも良い。この場合発光する材料は、一重項励起子から発光するもの三重項励起子から発光するものいずれでも良い。発光層に用いる化合物としては、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタリイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、スチリルアミン、芳香族ジメチリディン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体、フェニルピリジン誘導体の金属錯体、有機金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、又は上記化合物の誘導体等が挙げられる。

40

【0032】

発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。

【0033】

50

発光層の形成方法は特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、塗布法（例えば正孔注入層の付設方法として挙げたものが適用でき、具体的にはスピンコート法、キャスト法、ディップコート法等がある。）、LB法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法等の方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着法、塗布法である。

【 0 0 3 4 】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入る事を抑止する機能を有しているものであれば良い。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

10

【 0 0 3 5 】

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エビタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法、電子写真法を適用できる。

20

【 0 0 3 6 】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層等に正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物、又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料、及びこれらとITOとの混合物・積層物等が挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高伝導性、透明性等の観点からITOが好ましい。

30

【 0 0 3 7 】

陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

【 0 0 3 8 】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板等の上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカ等のバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは機械的強度を保つのに十分な厚みであれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。

40

【 0 0 3 9 】

陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、イオンプレーティング法、化学反応法（ゾルゲル法等）、スプレー法、ディップ法、熱CVD法、プラズマCVD法、ITO分散物の塗布等の方法で膜形成される。

陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理等が効果的である。

50

【 0 0 4 0 】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層等の陰極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）又はそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）又はそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム－カリウム合金、又はそれらの混合金属、リチウム－アルミニウム合金、又はそれらの混合金属、マグネシウム－銀合金、又はそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム－アルミニウム合金、又はそれらの混合金属、マグネシウム－銀合金、又はそれらの混合金属等である。

【 0 0 4 1 】

陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～1 μmである。

【 0 0 4 2 】

陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等の方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させても良い。

陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【 0 0 4 3 】

【実施例】

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

【 0 0 4 4 】

合成例1. [ポリ(3-オクチルチオフェン)の合成]

脱水クロロホルム500ミリリットル中に、塩化第二鉄32.4グラムを加え、室温で1時間攪拌した。この塩化第二鉄0.4 mol/L溶液を100ミリリットル取り、液温0℃に冷却した。この中に、3-オクチルチオフェン200ミリグラムを加え、液温を0～5℃に保ちつつ、4時間攪拌した。反応混合物を、メタノール600ミリリットル中に投入し、室温で10分間攪拌した後、黒色沈殿を濾取した。メタノールで攪拌洗浄を3回繰り返し、さらに25%アンモニア水とメタノールを体積比1:4で混合した溶液で洗浄し、最後に再びメタノールで洗浄した。褐色の沈殿を減圧乾燥したところ、ポリ(3-オクチルチオフェン)が160ミリグラム得られた。重量平均分子量は75,000であった。

【 0 0 4 5 】

実施例1. [ポリ(3-オクチルチオフェン)－NOBF₄薄膜の作製]

立体不規則的なポリ(3-オクチルチオフェン)の8.1 mmol/L脱水クロロホルム溶液とNOBF₄の68.5 mmol/L脱水アセトニトリル溶液を調製し、モル比(ポリ(3-オクチルチオフェン):NOBF₄)が2:1、1:1、1:2になるように混合して三種類の混合溶液を調製した。それぞれの溶液をスピンコート法(1000回転/分×20秒)にてガラス基板上に成膜した。この際、モル比2:1溶液は、細孔が0.2 μmのフィルターによる濾過が可能であったが、モル比1:1溶液及び1:2溶液は該フィルター濾過不可であった。それぞれの薄膜の膜厚(160 nm)、イオン化ポテンシャル(5.1 eV～5.2 eV)、吸収スペクトルを測定したが、差異は殆んど見られなかった。

【 0 0 4 6 】

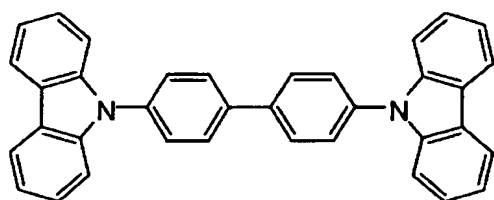
実施例2. [本発明による有機EL素子の作製と評価1]

25 mm×25 mm×0.7 mmのガラス基板上にITOを150 nmの厚さで成膜した

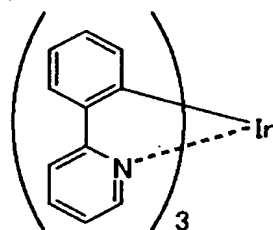
もの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、正孔注入層として実施例 1 におけるモル比 2 : 1 のポリ（3-オクチルチオフェン）と NOBF_4 の混合溶液をスピコート（1000 回転/分 \times 20 秒）することにより該薄膜を形成した。その上に TPD（N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-N, N'-ジフェニルベンジジン）約 50 nm を蒸着した。この上に、化合物 A 及び化合物 B を重量比 17 : 1 で約 36 nm 共蒸着した。この上に化合物 C を約 36 nm 蒸着した。有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が 4 mm \times 5 mm となる）を装着し、マグネシウム：銀 = 10 : 1 を 50 nm 共蒸着した後、銀 50 nm を蒸着した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400 を用いて、直流定電圧を EL 素子に印加し、発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計 BM-8、発光波長と CIE 色度座標を浜松ホトニクス社 10 製スペクトルアナライザー PMA-11 を用いて測定した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 4 7 】

【化 1】

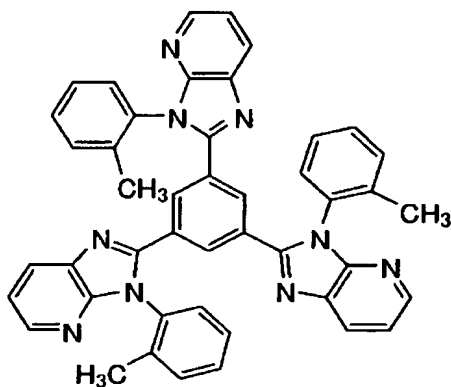


化合物 A



化合物 B

20



化合物 C

30

【 0 0 4 8 】

実施例 3. [本発明による有機 EL 素子の作製と評価 2]

実施例 2 における立体不規則的ポリ（3-オクチルチオフェン）の代わりに、立体規則性が 98% のポリ（3-オクチルチオフェン）（アルドリッチ社製）を用いた以外は実施例 2 と同様にして素子を作製し評価した。結果を表 1 に示した。

40

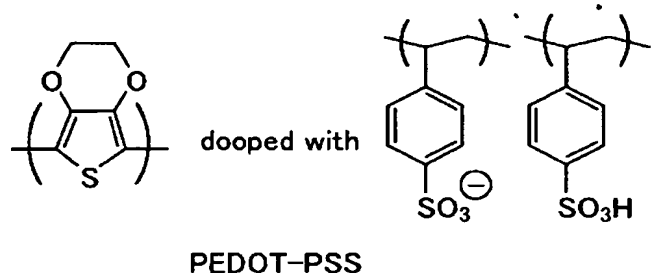
【 0 0 4 9 】

比較例 1. [比較素子の作製と評価 1]

実施例 2 における正孔注入層に PEDOT-PPS 膜（塗布溶媒は水）を用いた以外は実施例 2 と同様にして素子を作製し評価した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 0 】

【化 2】



【 0 0 5 1 】

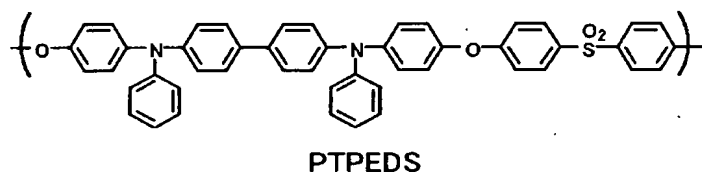
10

比較例 2. [比較素子の作製と評価 2]

実施例 2 における正孔注入層に P T P E D S - S b C l₆ 膜（塗布溶媒は P T P E D S（ケミプロ化成製）に S b C l₆ のアミニウム塩を添加したのクロロホルム溶液）を用いた以外は実施例 2 と同様にして素子を作製し評価した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 2 】

【化 3】



20

【 0 0 5 3 】

比較例 3. [比較素子の作製と評価 3]

実施例 2 における正孔注入層にポリ（3-オクチルチオフェン）の単独膜（塗布溶媒はクロロホルム）を用いた以外は実施例 2 と同様にして素子を作製し評価した。結果を表 1 に示した。なお表中の溶媒とは正孔注入材料の成膜に用いた溶媒の種類を意味し、発光面は、目視による発光素子の発光面のダークスポットの面積比による判定を意味し、A は極めて良好、B は良好、C は不良を意味する。

30

【 0 0 5 4 】

【表 1】

	溶媒	最低駆動電圧 (V)	外部量子 効率(%)	最高輝度 (cd/m ²)	発光面
実施例2	クロロホルム	3	11.4	50,000	A
実施例3	クロロホルム	4	8.7	26,000	A
比較例1	水	4	10.0	30,000	C
比較例2	クロロホルム	4	9.5	45,000	B
比較例3	クロロホルム	7	10.6	16,000	A

40

【 0 0 5 5 】

以上の結果より、本発明の素子により高輝度・高効率・低電圧駆動と、極めて良好な発光面状を両立することができた。また、ポリ（３－アルキルチオフェン）の立体規則性が不規則であるものの方が、輝度・効率面でより良い性能を示した。

【 0 0 5 6 】

50

実施例 4. [経時試験]

実施例 2 で作製した素子と、比較例 1 で作製した素子について、室温に 6 日放置した後の評価を行った。素子作製直後の評価結果と共に表 2 に示した。なおダークスポット占有面積比 (%) における～0 は、ほとんど 0 に近いことを示す。

【 0 0 5 7 】

【表 2】

		最高輝度 (cd/m ²)	外部量子 効率 (%)	ダークス ポットの 個数	ダークスポット 占有面積比 (%)
実施例 2	作製後	50,000	11.4	3	～0
	6 日後	32,000	11.2	9	1.7
比較例 1	作製後	30,000	10.0	19	0.27
	6 日後	15,000	6.2	24	28.2

10

【 0 0 5 8 】

以上の結果より、本発明の素子は経時後の輝度・効率・発光面状の劣化が少なく、耐久性 20 に優れていることがわかった。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

本発明の EL 素子、及びその製造方法によれば、低駆動電圧で、高外部量子効率、高輝度である優れた EL 素子、及びその製造方法を提供できる。また本発明の EL 素子は、経時後の最高輝度及び外部量子効率の減少する割合が小さく、かつダークスポットの数、面積比とも少ない（耐久性のよい）素子である。

フロントページの続き

(72)発明者 伊勢 俊大

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 DB03